

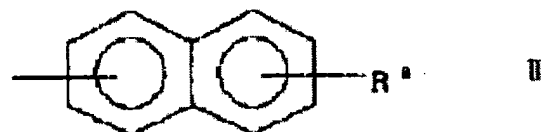
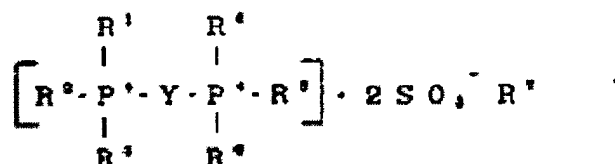
ANTISTATIC AGENT

Patent number: JP7070361
Publication date: 1995-03-14
Inventor: SHIMURA SEIJI; others: 03
Applicant: NIPPON CHEM IND CO LTD
Classification:
 - international: C08K5/50; C08L101/00; C09K3/16
 - european:
Application number: JP19930243547 19930906
Priority number(s):

Abstract of JP7070361

PURPOSE: To obtain the title agent having excellent antistatic properties and high heat resistance by using a bisphosphonium bisulfonate compound of a specified formula as the effective component.

CONSTITUTION: The agent contains a bisphosphonium bisulfonate compound of formula I wherein R₁ to R₆ are each H, (OH- or alkoxy-substituted) 1-18C alkyl, aryl or aralkyl; Y is 1-6C alkylene or (substituted) arylene; R₇ is 1-40C alkyl or a group of formula II wherein R₈ is H or 1-20C alkyl or formula III as the effective component. This agent can give good antistatic performance to a synthetic resin or a rubber when added thereto because it can decrease the surface resistance and volume resistivity of the resin or rubber and can impart conductivity thereto. This agent has a persistent effect because it has good heat stability and therefore does not decompose at the processing temperature of the resin or rubber.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-70361

(43) 公開日 平成7年(1995)3月14日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 K 5/50	K B Z			
C 0 8 L 101/00				
C 0 9 K 3/16	1 0 7 D			

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平5-243547

(22) 出願日 平成5年(1993)9月6日

(71) 出願人 000230593

日本化学工業株式会社

東京都江東区亀戸9丁目15番1号

(72) 発明者 志村 征爾

東京都江東区亀戸9-15-1 日本化学工業株式会社研究開発本部内

(72) 発明者 竹内 馨

東京都江東区亀戸9-15-1 日本化学工業株式会社研究開発本部内

(72) 発明者 船橋 康子

東京都江東区亀戸9-15-1 日本化学工業株式会社研究開発本部内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 帯電防止剤

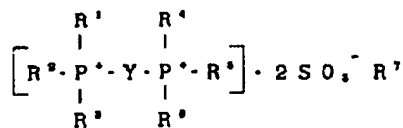
(57) 【要約】

【目的】 優れた帯電防止能を有する帯電防止剤を提供する。

【構成】 化1で表されるビスホスホニウムビススルホネ*

* ート化合物を有効成分とすることを特徴とする帯電防止剤。

【化1】



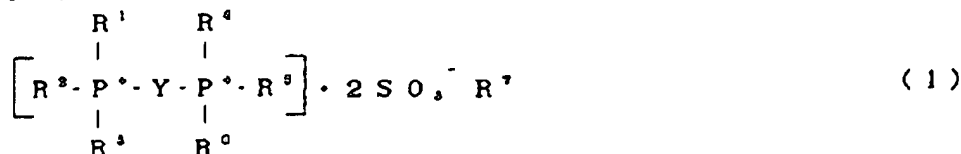
(1)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記的一般式(1)

*【化1】

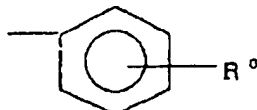
*



【式中、 $R^1 \sim R^6$ は水素原子、炭素原子数1~18の直鎖状または分岐状のアルキル基、アリール基又はアラ
ルキル基を示し、アルキル基、アリール基およびアラ
ルキル基はヒドロキシ基またはアルコキシ基で置換されて
いてもよい。Yは炭素原子数1~6の直鎖状または分岐※

※状のアルキレン基、置換または未置換のアリレン基を示
し、 R^7 は炭素原子数1~40の直鎖状または分岐状の
アルキル基あるいは一般式(2)

【化2】

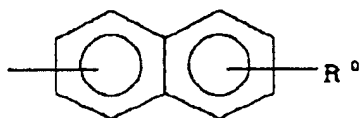


(2)

【式中、 R^8 は水素原子、炭素原子数1~20のアルキ
ル基を示す】あるいは一般式(3)

☆【化3】

☆



(3)

【式中、 R^9 は水素原子、炭素原子数1~20のアルキ
ル基を示す。】で表されるビスホスホニウムビス
スルホネート化合物を有効成分とすることを特徴とす
る、帯電防止剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は帯電防止剤に関し、更に
詳しくはビスホスホニウムビススルホネート化合物を有
効成分とすることを特徴とする帯電防止剤に関するもの
である。

【0002】

【従来の技術】近年、静電気障害を防止する方法はいろ
う提案されているが、多くの場合、帯電防止剤の使用
によって解決が図られている。帯電防止剤は、その使用
方法によって、外部用帯電防止剤と内部用帯電防止剤に
大別される。外部用帯電防止剤は、外部から吹き付け、
浸漬、塗布などの手段によって使用されるもので、ほと
んどが水溶性の界面活性剤である。このため経日、洗浄
などによって簡単に帯電防止効果がなくなるといった欠
点ある。

【0003】内部用帯電防止剤は、高分子材料中に添加
剤を加えることによって使用されるものであるが、添加
する材料としては界面活性剤を使用する方法と導電性微
粒子を添加する方法とがある。導電性微粒子としては金
属粉やカーボン等が使用されているが、これら微粒子を
均一に高分子材料中に分散させ導電性を得るにはかなり
の量を添加する必要がある、高分子材料の物性が変化す

る恐れや透明なものが得にくい等の欠点がある。それ
に対して、帯電防止剤として用いられる界面活性剤は、ア
ニオン系、カチオン系、非イオン系がある。その分子中
に親水性部分と新油性部分が共存しているため、ある物
質の内部に添加しても界面に浸出して出てくるという利
点があり、多くの種類の中から適宜選択され、広く応用
されている。

【0004】しかしながら、アニオン系界面活性剤は、
相溶性が悪く、均一分散が難しいことや加熱時に分解劣
化を生じたりする。また、第4級アンモニウム基を有す
るカチン系界面活性剤は、帯電防止性には優れているが
耐熱性が非常に悪く、極く限定された範囲でしか使用で
きない。さらに非イオン性界面活性剤は、すぐれた帯電
防止性があるが、高分子材料への相溶性熱安定性の低下
などの問題がある。

【0005】

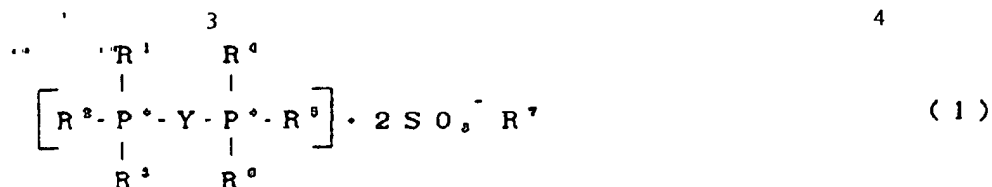
【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、上記事
実に鑑み、優れた帯電防止性と高い耐熱性を有した帯電
防止剤を得るべく鋭意研究を行った結果、ビスホスホニ
ウムビススルホネート化合物を有効成分とする帯電防止
剤が優れた帯電防止性を示すという事実を見だし、本
発明を完成するに至った。

【0006】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明が提供
しようとする帯電防止剤は、下記的一般式(1)

【0007】

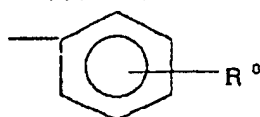
【化4】



[式中、 $R^1 \sim R^6$ は水素原子、炭素原子数1~18の直鎖状または分岐状のアルキル基、アリール基又はアラルキル基を示し、アルキル基、アリール基およびアラルキル基はヒドロキシ基またはアルコキシ基で置換されていてもよい。Yは炭素原子数1~6の直鎖状または分岐

*状のアルキレン基、置換または未置換のアリレン基を示し、 R^7 は炭素原子数1~40の直鎖状または分岐状のアルキル基あるいは一般式(2)

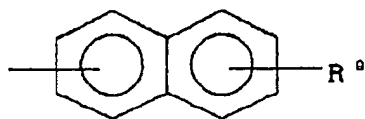
【化5】



(2)

(式中、 R^8 は水素原子、炭素原子数1~20のアルキル基を示す)あるいは一般式(3)

※【化6】



(3)

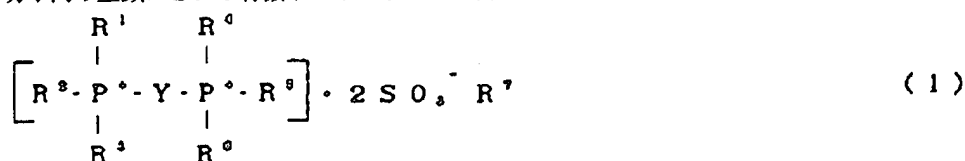
(式中、 R^8 は水素原子、炭素原子数1~20のアルキル基を示す)を示す。]で表されるビスホスホニウムビススルホネート化合物を有効成分とすることを構成上の特徴とするものである。

【0008】以下、本発明をさらに詳細に説明をする。本発明に係るビス(ホスホニウムスルホニウム)塩化合物は、その分子内の主鎖に2ケの有機ホスホニウムカチ

☆オン(以下、「ホスホニウムカチオン」という)を有し、またその対イオンとして2ケの有機スルホネートアニオン(以下、「スルホネートアニオン」という)を有する下記の一般式(1)で示されるが、

【0009】

【化7】



【0010】その式中、 $R^1 \sim R^6$ の具体例としては、水素原子；メチル基、エチル基、ブチル基、プロピル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ドデシル基、イソプロピル基等の炭素原子数1~18の直鎖状または分岐状のアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリール基；ベンジル基、フェニチル基等のアラルキル基；前記アルキル基、アリール基およびアラルキル基はヒドロキシ基またはアルコキシ基で置換されているものでもよい；等が挙げられる。それらの中でも好ましくは、アルキル基、アリール基、アラルキル基であり、更に好ましくは、アルキル基、アリール基である。また、 R_1 、 R_2 および R_3 は、同一の基でも又は異なっている基であってもよい。

【0011】Yは、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、エチルエチレン基等の直鎖状または分岐状のアルキレン基；フェニレン基、2,3-ジメチルフェニレン基、2,5-ジメチルフェニレン基、p-キシリレン基、m-キシリレン基等

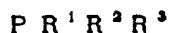
の置換または未置換のアリレン基が挙げられる。

【0012】 R^7 は水素原子；メチル基、エチル基、ブチル基、プロピル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ドデシル基、イソプロピル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、エイコシル基、ペンタエイコシル基等の炭素原子数1~40の直鎖状または分岐状のアルキル基；一般式(2)または一般式(3)の R^8 が水素原子；メチル基、エチル基、ブチル基、プロピル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ドデシル基、イソプロピル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基等の炭素原子数1~20の直鎖状または分岐状のアルキル基であるアルキルフェニル基およびアルキルナフチル基等が挙げられる。

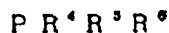
【0013】次に、一般式(1)で示されるビスホスホニウムビススルホネートにおいて、ホスホニウムカチオンにつき、更に具体的に示すと、エチレンビストリエチルホスホニウム、エチレンビストリn-ブチルホスホニウム、エチレンビストリn-ヘキシルホスホニウム、エ

チレンビストリn-オクチルホスホニウム、エチレンビストリn-デシルホスホニウム、エチレンビストリn-ドデシルホスホニウム、エチレンビストリn-ヘキサデシルホスホニウム、エチレンビストリn-オクタデシルホスホニウム、エチレンビスオクタデシルジエチルホスホニウム、エチレンビストリ(2-シアノエチル)ホスホニウム、エチレンビストリ(3-ヒドロキシプロピル)ホスホニウム、エチレンビストリベンジルホスホニウム、エチレンビストリフェニルホスホニウム、エチレンビストリクレジルホスホニウム等が挙げられ、また上記エチレン基をメチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、エチルエチレン基、フェニレン基、2,3-ジメチルフェニレン基、2,5-ジメチルフェニレン基、p-キシリレン基、m-キシリレン基等に置き換えたビスホスホニウムカチオンが挙げられる。

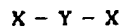
【0014】また、スルホネートアニオンとしては、例えばオクチルスルホネート、デシルスルホネート、ドデシルスルホネート、テトラデシルスルホネート、ヘキサデシルスルホネート、オクタデシルスルホネート、エイコシルスルホネート、ドコシルスルホネート等のアルキルスルホネート；ベンゼンスルホネート、メチルベンゼンスルホネート、ブチルベンゼンスルホネート、オクチルベンゼンスルホネート、デシルベンゼンスルホネート



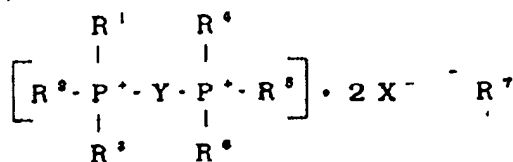
(式中 $R^1 \sim R^3$ は前記と同義を示す。)及び/又は一般式(5)



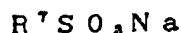
(式中 $R^4 \sim R^6$ は前記と同義を示す。)で表されるトリオルガノホスフィンと、一般式(6)



(式中Yは前記と同義を示し、Xはハロゲンを示す。)で表されるジハロゲン化物とを反応させることにより、一般式(7)



(式中 $R^1 \sim R^5$ 、Y、Xは前記と同義を示す。)で表されるビスホスホニウムジハロゲナイドを得る。



(式中 R^7 は前記と同義を示す。)で表される有機スルホン酸ソーダとを反応させることにより、本発明の帯電防止剤を得ることができる。

【0023】上記の反応において、一般式(4)及び/または一般式(5)と一般式(6)との化合物との反応は、有機溶媒の存在下または無溶媒下で室温 $\sim 150^\circ C$ 、1 ~ 10 時間反応を行うのがよい。有機溶媒を使用する場合は、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタ

ト、オクタデシルベンゼンスルホネート、ドデシルベンゼンスルホネート、テトラデシルベンゼンスルホネート、ヘキサデシルベンゼンスルホネート、オクタデシルベンゼンスルホネート、エイコシルベンゼンスルホネート等のアルキルベンゼンスルホネート；メチルナフチルスルホネート、エチルナフチルスルホネート、ジメチルナフチルスルホネート等のアルキルナフチルスルホネート等が挙げられる。

【0015】本願発明の帯電防止剤であるビスホスホニウムビススルホネート化合物は、上記有機ホスホニウムカチオンと有機スルホネートアニオンとの所望の組合せで構成されるが、特に限定されるものではない。

【0016】また、その使用にあっては、必要に応じて酸化防止剤、紫外線防止剤、耐候剤、ブロッキング防止剤、顔料、補強剤、滑剤や他の帯電防止剤を配合しても差し支えない。

【0017】帯電防止剤の製造方法

本発明の帯電防止剤であるビスホスホニウムビススルホネート化合物は、いかなる方法で製造してもよいが、工業的な製法として以下に一例を示す。

【0018】一般式(4)

【化8】

(4)

※【0019】

【化9】

(5)

★【0020】

【化10】

(6)

☆【0021】

【化11】

☆

(7)

◆【0022】次いで、一般式(8)

【化12】

(8)

ン、ベンゼン、トルエン、キシレン等を挙げることができる。また、トリオルガノホスフィンジハロゲン化アルキルに対して2倍モル \sim 5倍モル使用するのがよい。さらに、上記一般式(7)と一般式(8)との化合物の反応は水溶媒中において、室温 $\sim 100^\circ C$ 、1 ~ 10 時間反応を行うのがよい。また、有機スルホン酸ソーダはビスホスホニウムハロゲナイドに対して、2倍モル \sim 5倍モル使用するのがよい。

【0024】本発明に係る帯電防止剤を、高分子材料に付与する方法は、いかなる方法によってもよいが、例えばポリマー製造時や加工時に上記帯電防止剤を直接、又はマスターチップの形として添加混合して用いることができる。これら内部添加法により好ましい帯電防止能を得るためには、成形物に対して本発明の帯電防止剤を0.1～10重量%、好ましくは0.3～5重量%が適当である。

【0025】また、帯電防止能を付与する他の方法としては、本発明に係る帯電防止剤を含有する溶液、分散液、乳化液を浸漬法、スプレー法、ローラーコート法、グラビアコート法等各種の手段で実施することが可能である。更に、必要に応じて被処理面、或はアンカーコート剤の塗布等の化学処理を行ってから塗布してもよい。なお、本発明に係る化合物は難燃性および抗菌性も有する。

*【0026】

【実施例】以下、実施例によって本発明をさらに説明する。

【0027】＜実施例＞表1中に記載した本発明の帯電防止剤a～gをポリカーボネート(PC)、ポリメチルメタクリレート(PMMA)、ポリエチレン(PE)のそれぞれに所定量をヘンシェルミキサーにて混合し、射出成型機(3N31A新潟鉄工所製)にて、各々所定の温度で成型し、100mm×100mm×2mのシートを得た。各シートにつき、ブランクと比較し、外観を評価した後に、20℃×65%RHの恒温恒湿室に一夜放置後、同雰囲気下にて超絶縁抵抗計(SM-5E型、東亜電波工業社製)により表面抵抗を測定した。結果を表1に示した。

【0028】

【表1】

使用樹脂	帯電防止剤										結果	
	例	Y	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	20℃ 65%RH	面抵抗(Ω)	外観
PC	a	CH ₃ CH ₃	Bu	Bu	Bu	Bu	Bu	Bu	C ₆ H ₅ C ₁₁ H ₂₅	1	3.2×10 ¹¹	良
	a	CH ₃ CH ₃	Bu	Bu	Bu	Bu	Bu	Bu	C ₆ H ₅ C ₁₁ H ₂₅	2	1.3×10 ¹¹	良
	a	CH ₃ CH ₃	Bu	Bu	Bu	Bu	Bu	Bu	C ₆ H ₅ C ₁₁ H ₂₅	4	5.0×10 ¹⁰	良
	b	CH ₃ CH ₃	Bu	Bu	Bu	Bu	Bu	Bu	C ₁₂ H ₂₅	2	8.8×10 ¹⁰	良
	c	CH ₃ CH ₃	Et	Et	Et	Et	Et	Et	C ₆ H ₅ C ₁₁ H ₂₅	2	7.9×10 ¹⁰	良
	d	CH ₃ CH ₃	Oct	Oct	Oct	Oct	Oct	Oct	C ₆ H ₅ C ₁₁ H ₂₅	2	4.0×10 ¹¹	良
PMMA	e	CH ₃ CH ₂ CH ₃	φ	φ	φ	φ	φ	φ	C ₆ H ₅ C ₁₁ H ₂₅	2	6.3×10 ¹¹	良
	a	CH ₃ CH ₃	Bu	Bu	Bu	Bu	Bu	Bu	C ₆ H ₅ C ₁₁ H ₂₅	1	7.9×10 ¹⁰	良
	a	CH ₃ CH ₃	Bu	Bu	Bu	Bu	Bu	Bu	C ₆ H ₅ C ₁₁ H ₂₅	2	3.2×10 ¹⁰	良
	a	CH ₃ CH ₃	Bu	Bu	Bu	Bu	Bu	Bu	C ₆ H ₅ C ₁₁ H ₂₅	4	7.9×10 ⁹	良
	f	CH ₃ CH ₃	PrOH	PrOH	PrOH	PrOH	PrOH	PrOH	C ₆ H ₅ C ₁₁ H ₂₅	2	2.5×10 ¹⁰	ごくわずかに劣る
PE	g	CH ₃ CH ₂ CH ₃	Et	Et	Et	Et	Et	Et	C ₁₂ H ₂₅	2	6.9×10 ⁹	良
	a	CH ₃ CH ₃	Bu	Bu	Bu	Bu	Bu	Bu	C ₆ H ₅ C ₁₁ H ₂₅	1	7.9×10 ⁹	良
	d	CH ₃ CH ₃	Oct	Oct	Oct	Oct	Oct	Oct	C ₆ H ₅ C ₁₁ H ₂₅	2	3.2×10 ¹⁰	良

注) EtはC₂H₅、BuはC₄H₉、OctはC₈H₁₇、PrOHはC₃H₇OH、φはC₆H₅、PCはポリカーボネート、PMMAはポリメチルメタクリレート、PEはポリエチレンを表す。

【0029】成型温度は、PCが290℃、PMMAが180℃、PEが200℃でおこなった。外観は各シートについて色相及び透明性を目視観察し、ブランクと同程度の色相及び透明性を有するものを良とした。

【0030】＜比較例＞表2中に記載した従来の帯電防

止剤h～lを使い、実施例と同様の実験を行い、同様の比較及び測定をした。結果を表2に示した。

【0031】

【表2】

表 2

使用樹脂	帯電防止剤			結果	
	種類	化合物名	添加量 PHR	抵抗値 (Ω)	外 観
PC	h	ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ	2	4.0×10^{10}	濁り、わずかに黄変
	i	ドデシルスルホン酸ソーダ	2	5.0×10^{10}	濁り、わずかに黄変
	j	ポリオキシエチレンアルキルエーテルスルホン酸ソーダ	2	3.2×10^{10}	濁り、わずかに黄変
	k	グリセリルモノステアレート	2	6.3×10^{10}	良
	l	ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド	2	6.3×10^{11}	黄変
PMAA	h	ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ	2	6.3×10^{11}	濁り
	h	ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ	4	1.3×10^{11}	濁り
	i	ドデシルスルホン酸ソーダ	2	1.6×10^{10}	濁り
	k	グリセリルモノステアレート	2	3.2×10^{10}	良
	l	ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド	2	3.2×10^{11}	黄変
PE	h	ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ	2	1.3×10^{10}	濁り
	i	ドデシルスルホン酸ソーダ	1	4.0×10^{10}	濁り

【0032】

【発明の効果】本発明に係る帯電防止剤は、各種の合成樹脂やゴムに対し、表面抵抗及び体積固有抵抗を低下させて導電性を付与するので良好な帯電防止能を発揮させ*

ることができる。また、本発明に係る帯電防止剤は、熱安定性が良いので樹脂やゴムの加工温度において分解することなく耐久性をもって、その効果を持続することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 飯島 敏夫

東京都江東区亀戸9-15-1 日本化学工業株式会社研究開発本部内